

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

(Kapitel II des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens)

REC'D 01 NOV 2005

WIPO

PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0000055026/GRO	WEITERES VORGEHEN siehe Formblatt PCT/IPEA/416	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/012180	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 28.10.2004	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 30.10.2003
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01J37/16, B01J31/18, B01J31/30, C07F15/04, C07C253/10		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		
<p>1. Bei diesem Bericht handelt es sich um den internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, der von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde nach Artikel 35 erstellt wurde und dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt wird.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 7 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p>3. Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; diese umfassen</p> <p>a. <input checked="" type="checkbox"/> (an den Anmelder und das Internationale Büro gesandt) insgesamt 3 Blätter; dabei handelt es sich um</p> <p><input type="checkbox"/> Blätter mit der Beschreibung, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit Berichtigungen, denen die Behörde zugestimmt hat (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften).</p> <p><input type="checkbox"/> Blätter, die frühere Blätter ersetzen, die aber aus den in Feld Nr. 1, Punkt 4 und im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde eine Änderung enthalten, die über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht.</p> <p>b. <input type="checkbox"/> (nur an das Internationale Büro gesandt) insgesamt (bitte Art und Anzahl der/des elektronischen Datenträger(s) angeben), der/die ein Sequenzprotokoll und/oder die dazugehörigen Tabellen enthält/enhalten, nur in computerlesbarer Form, wie im Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll angegeben (siehe Abschnitt 802 der Verwaltungsvorschriften).</p>		
<p>4. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. I Grundlage des Bescheids</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. II Priorität</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</p>		
Datum der Einreichung des Antrags 24.08.2005	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 31.10.2005	
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Klaes, D Tel. +49 89 2399-7335 	

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/012180

Feld Nr. I Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Sprache** beruht der Bericht auf der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
 - ☐ Der Bericht beruht auf einer Übersetzung aus der Originalsprache in die folgende Sprache, bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für folgenden Zweck eingereicht worden ist:
 - ☐ internationale Recherche (nach Regeln 12.3 und 23.1 b))
 - ☐ Veröffentlichung der internationalen Anmeldung (nach Regel 12.4)
 - ☐ internationale vorläufige Prüfung (nach Regeln 55.2 und/oder 55.3)
2. Hinsichtlich der **Bestandteile*** der internationalen Anmeldung beruht der Bericht auf (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt*):

Beschreibung, Seiten

1-35 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-14 eingegangen am 24.08.2005 mit Schreiben vom 22.08.2005

☐ einem Sequenzprotokoll und/oder etwaigen dazugehörigen Tabellen - siehe Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll

3. ☐ Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:
 - ☐ Beschreibung: Seite
 - ☐ Ansprüche: Nr.
 - ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
 - ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
 - ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):
4. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der diesem Bericht beigelegten und nachstehend aufgelisteten Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).
 - ☐ Beschreibung: Seite
 - ☐ Ansprüche: Nr.
 - ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
 - ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
 - ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

* Wenn Punkt 4 zutrifft, können einige oder alle dieser Blätter mit der Bemerkung "ersetzt" versehen werden.

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/012180

Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung

1. ☒ Auf die Aufforderung zur Einschränkung der Ansprüche oder zur Zahlung zusätzlicher Gebühren hat der Anmelder:
- ☐ die Ansprüche eingeschränkt.
 - ☐ zusätzliche Gebühren entrichtet.
 - ☒ zusätzliche Gebühren unter Widerspruch entrichtet.
 - ☐ weder die Ansprüche eingeschränkt noch zusätzliche Gebühren entrichtet.
2. ☐ Die Behörde hat festgestellt, daß das Erfordernis der Einheitlichkeit der Erfindung nicht erfüllt ist, und hat gemäß Regel 68.1 beschlossen, den Anmelder nicht zur Einschränkung der Ansprüche oder zur Zahlung zusätzlicher Gebühren aufzufordern.
3. Die Behörde ist der Auffassung, daß das Erfordernis der Einheitlichkeit der Erfindung nach den Regeln 13.1, 13.2 und 13.3
- ☐ erfüllt ist.
 - ☒ aus folgenden Gründen nicht erfüllt ist:
siehe Beiblatt
4. Daher ist der Bericht für die folgenden Teile der internationalen Anmeldung erstellt worden:
- ☒ alle Teile.
 - ☐ die Teile, die sich auf die Ansprüche mit folgenden Nummern beziehen: .

Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung
- | | |
|--------------------------------|-----------------------------|
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 4, 6, 10-14 |
| | Nein: Ansprüche 1-3, 5, 7-9 |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche 10-14 |
| | Nein: Ansprüche 1-9 |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-14 |
| | Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):

siehe Beiblatt

Zu Punkt IV

Grundlage des Bescheids

Beschreibung, S. 1-32

Ansprüche, 1-14

Die folgende Änderung in Anspruch 1 ist nicht im Einklang mit Arts. 19 (2) und 34 (2) PCT: "(...) mit drei aromatischen Substituenten". Für diese Änderung gibt es keine Stützung in der Anmeldung wie ursprünglich eingereicht. Auf S. 5, Z. 41 wird $R_1-R_3 = \text{Aryl}$ zwar definiert, aber Aryl ist nicht gleich aromatischer Substituent. Für die Formel (II) (S. 10) sind bestimmte aromatische Reste aufgeführt, deren Verallgemeinerung nicht möglich ist. Zudem selbst wenn für die Phosphorliganden der Formeln (I) und (II) $R = \text{aromatischer Substituent}$ allgemein definiert wäre, wäre eine Erweiterung auf jegliche Phosphinite nicht von der Anmeldung wie ursprünglich eingereicht gestützt.

Daher wird die Prüfung auf Basis des Anspruchsatzes ohne diese Spezifizierung durchgeführt, d.h. für all Phosphite, Phosphonite, Phosphine und Phosphinite unabhängig von ihren Substituenten.

Zu Punkt IV

Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung

Diese Behörde hat festgestellt, daß die internationale Anmeldung mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen enthält, die nicht durch eine einzige allgemeine erfinderische Idee verbunden sind (Regel 13.1 PCT), nämlich:

I: Ansprüche 1-9

Verfahren zur Herstellung von Ni(0)-Phosphorligand-Komplexen, so erhaltene Mischungen und Verwendung dieser in Hydrocyanierungen und Isomerisierungen von Alkenen und ungesättigten Nitrilen.

II: Ansprüche 10-14

Verfahren zur Herstellung eines Nickel(II)-Ether-Adduktes

Die Gründe dafür sind die folgenden.

Ansprüche 10-14 beziehen sich auf ein Verfahren zur Herstellung des Eduktes des Prozesses gemäss Hauptanspruch 1. Diese Nickel(II)-Ether-Addukte sind das einzige gemeinsame Konzept der beiden Prozesse. Die Recherche hat ergeben, dass diese Verbindungen bereits bekannt sind (D1, D5-D7; Numerierung s. Recherchenbericht, s. darin zitierte Stellen). Daher sind die beiden Prozesse - obwohl Anspruch 10 formal abhängig von Anspruch 1 formuliert ist - nicht durch eine gemeinsame erfinderische Idee gemäss R. 13 PCT verbunden und es ergibt sich eine Nicht-Einheitlichkeit a posteriori.

Zu Punkt V

Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Es wird auf die im Recherchenbericht zitierten Dokumente verwiesen. Ihre Numerierung orientiert sich an ihrer Reihenfolge darin.

1. Erfindung (Ansprüche 1-9)

D1 beschreibt die Darstellung von phosphorhaltigen Ni(0)-Komplexen und ihre Anwendung in Hydrocyanierungen von Vinylarenen. Als Phosphorliganden werden Phosphinite eingesetzt. Die Darstellung der Komplexe erfolgt ausgehend von $\text{NiBr}_2(\text{THF})$ oder NiBr_2 (DME) durch Reduktion mit Zn-Pulver in Gegenwart des Phosphorliganden und des Vinylarens (S. 9879, Spalte 1, Abschnitt 4; 2. Spalte, Abschnitt 3-5). Das Vinylaren wird hierbei direkt in den Komplex eingebaut. Die Darstellung der Nickelbromid-Etherate erfolgt durch Reaktion von elementarem Nickel mit Brom in einer Lösung des entsprechenden Ethers (S. 9879, Spalte 1, 4. Abschnitt 5 u. 6). Die Hydrocyanierung der erhaltenen Komplexen wird in Tabelle 5 beschrieben.

Daher sind die Ansprüche 1-3, 5 und 7-9 nicht neu über D1 (Art. 33 (2) PCT).

Für den Prozess ist es völlig unerheblich, ob das Edukt bereits verwendet wurde oder nicht, daher ist Anspruch 4 nicht erfinderisch über D1 (Art. 33 (3) PCT).

Aus D4 ist die Darstellung von Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexen in organischen Nitrilen als Lösungsmittel bereits bekannt. Das Verfahren unterscheidet sich von dem der Anmeldung durch die Wahl des Nickeleduktes (Nickelchlorid statt Ni (II) - Ether - Addukt). Daher ist die Wahl von organischen Nitrilen als Lösungsmittel für den Prozess der Anmeldung naheliegend.

Somit ist Anspruch 4 nicht erfinderisch über die Kombination aus D1 und D4 (Art. 33 (3) PCT).

D3 beschreibt ein Verfahren zur Darstellung von Ni(0)-Komplexen, die Phosphine als Liganden tragen ausgehend von $\text{NiBr}_2(\text{DME})$ durch Reduktion mit Zn in THF bei Raumtemperatur (D3: S. 278, Gleichung 2). Phosphinin gehört eindeutig zur Klasse der Phosphine. Der Einsatz in Hydrocyanierungen wird nicht beschrieben.

Die Ansprüche 1, 2, 3, 5 und 8 sind daher nicht neu über D3 (Art. 33 (3) PCT).

Ansprüche 1, 3, 5, 7 und 10 sind nicht neu über D2 und D3 und Anspruch 4 nicht über D3 (Art. 33 (3) PCT).

Die Ansprüche 1-9 sind gewerblich anwendbar (Art. 33 (4) PCT).

2. Erfindung (Ansprüche 10-14)

D1 und D5-D7 beinhalten die Darstellung von Nickel-Etherat-Addukten (relevante Abschnitte s. Recherchenbericht). D1 beschreibt die Darstellung durch Reaktion von Nickelpulver mit elementarem Brom in den entsprechenden Ethern als Lösungsmittel. D5 beschreibt die Darstellung durch Ligandenaustausch in einem NiCl_2 -Acetonitril-Komplex dieser wiederum wird aus NiCl_2 in Acetonitril in Gegenwart von Zinkstaub dargestellt. D6 beschreibt die Darstellung durch Reaktion von Nickelbromid im entsprechenden Ether als Lösungsmittel (Ethylenglycoldimethylether) und D7 die Herstellung eines Dioxankomplexes durch Reaktion von Nickelhalogeniden in Dioxan.

Die Prozesse unterscheiden sich von dem gemäss der Anmeldung durch die Wahl des

Lösungsmittels. Die Prozesse gemäss dem Stand der Technik werden ausschliesslich im entsprechenden Ether als Lösungsmittel beschrieben. Der Ersatz durch das Lösungsmittel Wasser wird vom Stand der Technik nicht nahegelegt. Der Prozess der Anmeldung ist wesentlich umweltfreundlicher und somit dem Stand der Technik überlegen.

Daher kann Neuheit und erfinderische Tätigkeit der Ansprüche 10-14 anerkannt werden.

Die Ansprüche 10-14 sind gewerblich anwendbar (Art. 33 (4) PCT).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexes enthaltend mindestens ein Nickel-Zentralatom und mindestens einen phosphorhaltigen Li-
5 ganden, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Nickel(II)-Ether-Addukt in Ge-
genwart mindestens eines phosphorhaltigen Liganden reduziert, ausgewählt aus
der Gruppe Phosphite und Phosphonite und Phosphine und Phosphinite mit drei
aromatischen Substituenten.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Nickel(II)-Ether-
Addukt einen Ether enthält, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether, Diisopropylether, Dibutylether, Ethylengly-
koldialkylether, Diethylenglykoldialkylether und Triethylenglykoldialkylether.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphor-
haltige Ligand zweizählig ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der
phosphorhaltige Ligand aus einer Ligandlösung stammt, die als Katalysatorlö-
20 sung bereits in Hydrocyanierungsreaktionen verwendet wurde.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das
Reduktionsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Metallen, die e-
lektropositiver als Nickel sind, Metallalkylen, elektrischem Strom, komplexen Hyd-
25 riden und Wasserstoff.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die
Reduktion in Gegenwart eines Lösemittels durchgeführt wird, das ausgewählt ist
aus der Gruppe bestehend aus organischen Nitrilen, aromatischen oder aliphati-
30 schen Kohlenwasserstoffen oder Mischungen davon.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das
Verfahren die folgenden Verfahrensschritte umfasst:
35 (1) Herstellung einer Lösung oder Suspension des mindestens einen Ni-
ckel(II)-Ether-Addukts und des mindestens einen Liganden in einem Lö-
semittel unter Inertgas,
(2) Rühren der aus Verfahrensschritt (1) stammenden Lösung oder Suspensi-
40 on bei einer Temperatur von 20 bis 120 °C für einen Zeitraum von 1 Minu-
te bis 24 Stunden zur Vorkomplexierung,

- (3) Zugabe des Reduktionsmittels bei einer Temperatur von 20 bis 120 °C zu der aus Verfahrensschritt (2) stammenden Lösung oder Suspension,
- (4) Rühren der aus Verfahrensschritt (3) stammenden Lösung oder Suspension bei einer Temperatur von 20 bis 120 °C.
8. Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexe enthaltende Mischungen, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 7.
9. Verwendung der Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexe enthaltenden Mischungen gemäß Anspruch 8 in der Hydrocyanierung und Isomerisierung von Alkenen und in der Hydrocyanierung und Isomerisierung von ungesättigten Nitrilen.
10. Verfahren zur Herstellung eines Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexes nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Nickel(II)-halogenid in Wasser löst, mit einem Ether und einem Verdünnungsmittel, gegebenenfalls unter Rühren, versetzt und anschließend Wasser und gegebenenfalls überschüssigen Ether entfernt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Nickel(II)-halogenide ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Nickel(II)-chlorid, Nickel(II)-bromid und Nickel(II)-iodid.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Nickel(II)-Ether-Addukt durch ein Verfahren zur Entfernung von Wasser aus einer Mischung, enthaltend das entsprechende wasserhaltige Nickel(II)-halogenid und den entsprechenden Ether, hergestellt wird, wobei die Mischung mit einem Verdünnungsmittel versetzt wird, dessen Siedepunkt im Falle der Nichtazeotrop-Bildung des genannten Verdünnungsmittels mit Wasser unter den Druckbedingungen der nachfolgend genannten Destillation höher ist als der Siedepunkt von Wasser und das an diesem Siedepunkt des Wassers flüssig vorliegt oder das ein Azeotrop oder Heteroazeotrop mit Wasser unter den Druck- und Temperaturbedingungen der nachfolgend genannten Destillation bildet, und die Mischung, enthaltend das wasserhaltige Nickel(II)-halogenid, den Ether und das Verdünnungsmittel, unter Abtrennung von Wasser oder des genannten Azetrops oder des genannten Heteroazeotrops von dieser Mischung und unter Erhalt einer wasserfreien Mischung, enthaltend Nickel(II)-halogenid und das besagte Verdünnungsmittel destilliert wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Verdünnungsmittel ein organisches Verdünnungsmittel mit mindestens einer Nitrilgruppe ist.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Ether einsetzt, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether, Diisopropylether, Dibutylether, Ethylenglykoldialkylether, Diethylenglykoldialkylether und Triethylenglykoldialkylether.

5